

ВЫСОКОКОЭРЦИТИВНОЕ СОСТОЯНИЕ В ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ХАЛЬКОГЕНИДАХ $(\text{Fe}, \text{M})_{1-x}\text{X}$, СО СТРУКТУРОЙ ТИПА NiAs

Баглаева Ю.А.¹, Селезнева Н.В.¹, Шерокалова Е.М.¹, Волегов А.С.¹, Шишкин Д.А.^{1,2}, Баранов Н.В.^{1,2}

¹Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, ИЕНиМ, г. Екатеринбург, jul.baglaeva@gmail.com

²Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург

Исследованию природного и синтетического пирротина Fe_7S_8 , а также изоструктурного соединения Fe_7Se_8 посвящено большое количество работ [Wang, 2005; Takayama, 2006]. Данные материалы обладают слоистыми структурами типа NiAs , в которых из-за дефицита железа присутствуют вакансии в катионных слоях. Распределение вакансий играет ключевую роль в формировании магнитного порядка в данных соединениях. Отклонение от стехиометрии 7:8 или замещение атомов железа другими 3d металлами приводит значительным изменениям в магнитном состоянии соединений. Так, замещение железа титаном или ванадием до 10 ат. % вызывает значительное понижение эффективного магнитного момента в отличие от хрома или марганца, замещение которыми оказывает слабое влияние на магнитные свойства соединений [Terzieff, 1982]. Заметное уменьшение эффективного магнитного момента наблюдалось в образцах, содержащих до 10 ат. % кобальта или никеля. Замещение по катионной подрешетке соединений $\text{Fe}_{7-y}\text{M}_y\text{X}_8$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) может осуществляться во всем концентрационном интервале ($1 \leq y \leq 7$), например, кобальтом [Baranov, 2015], так и ограничено, например, в случае замещения титаном [Baranov, 2014]. Изоморфизм серы и селена характерен для многих сульфидов и селенидов металлов. На основании экспериментальных и природных данных подтверждено существование непрерывных твердых растворов ряда PbS - PbSe (галенит — клаусталит), FeS_2 - FeSe_2 (пирит — ферроселит), HgS - HgSe (метацинна-барит-тиманнит) и других [Earley, 1950; Синдеева, 1959].

В системах $\text{Fe}_{7-y}\text{M}_y\text{S}_8$ и $\text{Fe}_{7-y}\text{M}_y\text{Se}_8$ замещение железа атомами кобальта или титана в соседних катионных слоях происходит неравновесно. Существует данные, которые свидетельствуют о более высокой степени разделения катионов разного сорта по соседним слоям при замещениях в сульфидах $\text{Fe}_{7-y}\text{M}_y\text{S}_8$ по сравнению с селенидами $\text{Fe}_{7-y}\text{M}_y\text{Se}_8$, что может быть связано с различием в степени локализации 3d электронных состояний из-за разницы в межатомных расстояниях. Показано, что как кобальт, так и титан при замещении атомов Fe в соединениях $\text{Fe}_{7-y}\text{M}_y\text{X}_8$ выступают в качестве разбавителя магнитной подсистемы железа, так как обладают нулевым

или очень маленьким магнитным моментом [Baranov, 2015]. В предыдущих исследованиях показано, что синтез по одностадийной технологии позволяет провести замещение атомов железа атомами титана в Fe_7X_8 до концентрации $y = 4$ в сульфидной системе и $y = 3$ в селенидной. Атомы титана при замещении образуют собственные цепочки и практически не перемешиваются с атомами железа. Обнаружено, что коэрцитивная сила состава $\text{Fe}_3\text{Ti}_4\text{S}_8$ при $T = 2$ К достигает порядка 24 кЭ, стоит отметить, что данное поведение не свойственно железосодержащим материалам, которые, как правило, проявляют магнитомягкие свойства.

В настоящей работе методом твёрдофазного импульсного синтеза при температуре $T = 800^\circ\text{C}$ были получены поликристаллические образцы $(\text{Fe}, \text{Ti})_{7-x}\text{X}_8$ как с недостатком, так и с избытком в катионной подрешетке относительно стехиометрии 7:8, а также с замещением серы селеном, а именно соединения типа $\text{Fe}_x\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ ($x = 0.5, 0.66, 0.85; 0 \leq y \leq 2$). Приготовление образцов осуществлялось по двухстадийной технологии: сначала были получены матрицы $\text{Ti}(\text{S}, \text{Se})_2$, а на втором этапе в полученные матрицы добавлялось железо в нужной концентрации. Аттестацию кристаллической структуры проводили с использованием рентгеновского дифрактометра Bruker D8 ADVANCE. Уточнение кристаллографических параметров проводилось с помощью программы FullProf. Измерение зависимости электрического сопротивления образцов от температуры, проводилось 4-х контактным методом на постоянном токе в диапазоне температур 20 – 300 К на установке с использованием автономного криостата замкнутого цикла CryoFree-204. Полевые и температурные зависимости намагниченности образцов измерялись на SQUID-магнитометре MPMS (Quantum Design) в температурном интервале 2 - 370 К и в магнитных полях до 70 кЭ. Измерения намагниченности в области высоких температур (до 1000 К) проводились с помощью вибромагнитометра Lake Shore VSM 7407.

Структура всех синтезированных соединений с концентрацией железа $x = 0.5, 0.66$ является моноклинной и описывается пространственной группой $I12/m1$. При замещении по анионной подрешетке с

ростом концентрации селена в соединениях параметры кристаллической решетки линейно возрастают. В катионной подрешетке атомы железа, титана и вакансии упорядочиваются в цепочки $a_0\sqrt{3} \times a_0$, расстояние между цепочками $c = 2c_0$, где a_0 и c_0 – параметры исходной гексагональной ячейки матрицы TiX_2 . Двухстадийная технология синтеза позволила получить однофазные соединения с концентрацией железа $x = 0.85$. Полученные образцы кристаллизуются в гексагональной сингонии с пространственной группой $P\bar{3}m1$. При синтезе образцов с использованием матрицы TiX_2 происходит перемешивание атомов титана, железа и вакансий в катионной подрешетке.

Полевые зависимости намагниченности составов $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ при температуре $T \sim 2$ К в образцах с концентрацией $y < 0.5$ при перемагничивании демонстрируют значительный гистерезис, а при $y = 0.3$ коэрцитивная сила достигает гигантского для таких материалов значения $H_c = 56$ кЭ. В соединениях $\text{Fe}_{0.66}\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ с высокой концентрацией серы ($y = 0, 0.1$) коэрцитивная сила меньше, по сравнению с соединениями $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$, но также достигает высоких значений (~ 22 кЭ) при повышении содержания селена до $y = 0.5$. Высококоэрцитивное состояние в этих материалах, по-видимому, связано с существованием ненулевого орбитального момента и с наличием магнитных неоднородностей. Установлено, что увеличение содержания железа в соединениях $\text{Fe}_x\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ до $x = 0.85$ не приводит к увеличению температуры магнитного упорядочения.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проекты 16-02-00480 и 16-03-00733) и финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № 3.2916.2017/4.6).

ЛИТЕРАТУРА

1. Синдеева Н.Д. Минералогия, типы месторождений и основные черты геохимии селена и теллура. М., Изд-во АН СССР, 1959, 257 с.
2. Baranov N.V., Ibrahim P.N.G., Selezneva N.V., Kazantsev V.A., Volegov A.S., Shishkin D.A. Crystal structure, phase transitions and magnetic properties of pyrrhotite-type compounds $\text{Fe}_{7-x}\text{Ti}_x\text{S}_8$ // Physica B: Condensed Matter. 2014. Vol.449. P.229–235
3. Baranov N.V., Ibrahim P.N.G., Selezneva N.V., Gubkin A.F., Volegov A.S., Shishkin D.A., Keller L., Sheptyakov D. and Sherstobitova E.A. Layer-preferential substitutions and magnetic properties of pyrrhotite-type $\text{Fe}_{7-y}\text{M}_y\text{X}_8$ chalcogenides ($X = \text{S, Se}$; $M = \text{Ti, Co}$) // Journal of Physics: Condensed Matter. 2015. Vol.27. P. 286003 (12pp).
4. Earley J.W. Description and synthesis of the selenide minerals // Amer. Miner., 1950, v. 35, p. 337— 364.
5. Takayama T., Takagi H. Phase-change magnetic memory effect in cation-deficient iron sulfide Fe_{1-x}S // Appl. Phys. Lett. 88. 2006. P.012512.
6. Terzieff P. The paramagnetism of transition metal substituted Fe_7Se_8 // Journal of Physics and Chemistry of Solids 1982. Vol. 43. P. 305 – 309.
7. Wang H., Salveson I. A review on the mineral chemistry of the non-stoichiometric iron sulphide, Fe_{1-x}S ($0 \leq x \leq 0.125$): polymorphs, phase relations and transitions, electronic and magnetic structures // Phase Transitions. Vol. 78. N. 7–8, 2005, P. 547–567.